

⑫ 公開特許公報(A) 平4-65312

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月2日

C 01 B 33/12
A 61 L 9/01
9/14
B 01 J 20/10

A 6971-4G
B 7108-4C
7108-4C
C 2104-4G

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全8頁)

⑭ 発明の名称 金属化合物含有中実多孔質シリカビーズ、その製造方法及び粉末消臭剤

⑰ 特 願 平2-175562

⑱ 出 願 平2(1990)7月2日

⑲ 発 明 者 搦 川 正 純 東京都練馬区羽沢1-3-2 フォーブル羽沢101号室
⑲ 発 明 者 篠 原 久 典 神奈川県横浜市瀬谷区南台2-15-2
⑲ 発 明 者 堀 江 弘 道 神奈川県川崎市中原区上平間241
⑲ 発 明 者 吉 田 和 久 千葉県千葉市高浜3-5-6-406
⑳ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
㉑ 代 理 人 弁理士 池浦 敏明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

金属化合物含有中実多孔質シリカビーズ、
その製造方法及び粉末消臭剤

2. 特許請求の範囲

(1) 一次粒子径が0.001-0.3 μ mの範囲にある金属化合物微粒子を0.1-30重量%の割合で粒子内に含有し、かつ粒子内に0.3 μ m以上の空孔を実質的に含有しないことを特徴とする金属化合物含有中実多孔質シリカビーズ。
(2) 金属化合物微粒子の屈折率が1.4-2.0である請求項1のシリカビーズ。
(3) 金属化合物微粒子を分散含有させたアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を乳化剤の存在下で有機溶媒中に乳化して油中水型の乳化液を調製し、この乳化液を前記アルカリ金属ケイ酸塩に対して不溶性シリカ形成反応を示す化合物の水溶液に混合して金属化合物含有シリカビーズを製造する方法において、前記金属化合物粒子の一次粒子径が0.001-0.3 μ mの範囲にあり、かつ前記アルカリ金属ケイ

酸塩水溶液のSiO₂含有率が少なくとも5.0モル/lであり、さらに、生成されるシリカビーズ中の金属化合物含有率が0.1-30重量%であることを特徴とする金属化合物含有中実多孔質シリカビーズの製造方法。

(4) アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のSiO₂含有率が少なくとも6.7モル/lである請求項3の方法。

(5) 一次粒子径が0.001-0.3 μ mの範囲にある消臭性金属化合物微粒子を0.1-30重量%の割合で粒子内に含有し、かつ粒子内に0.3 μ m以上の空孔を実質的に含有しない中実多孔質シリカビーズからなる粉末消臭剤。

(6) 消臭性金属化合物微粒子の屈折率が1.4-2.0である請求項5の粉末消臭剤。

(7) 消臭性金属化合物が酸化マグネシウム又は酸化亜鉛である請求項5又は6の粉末消臭剤。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、粒子内に金属化合物微粒子を均一に分散含有し、かつ粒子内に0.3 μ m以上の空孔を実

質的に含有しない金属化合物含有中実多孔質シリカビーズ、その製造方法及び粉末消臭剤に関するものである。

(従来技術及びその問題点)

金属化合物を含有する多孔質シリカ球状粒子を製造するための方法として、(1)金属化合物を水ガラスやシリカゾル等に分散させた懸濁液を有機溶媒中に乳化させた後、酸添加や加熱を行って、その乳化粒子を凝集させる方法(特開昭52-74620号)や、(2)金属化合物をアルカリ金属ケイ酸塩水溶液中に分散させた懸濁液を乳化剤の存在下で有機溶媒中に乳化して油中水型(W/O型)の乳化液を調製し、この乳化液を、前記アルカリ金属ケイ酸塩に対して不溶性シリカ形成反応を示す化合物の水溶液に混合する界面反応方法(特公昭54-6251号)等が知られている。

しかし、これらの方法で得られる金属化合物含有多孔質シリカ球状粒子は、その一部又は全部が内部に $0.3\mu\text{m}$ 以上の空孔を有する中空状構造となったり、含有する金属化合物が凝集体となって粒

子内の一定部分に集中するカプセル構造(即ち、金属酸化物の凝集体を芯材とし、シリカを壁材とするカプセル)となったりする。そして、このような構造を有する粒子は、その内部に含有する金属化合物の効果が発現が不十分である上、光の散乱や反射が大きいという問題点を有している。

金属化合物として酸化マグネシウムや酸化亜鉛を含む多孔質シリカ球状粒子は、化粧料や消臭剤としての用途を有するが、前記のようにして得られるものは、光の散乱や反射が大きく、透明性が失われるために、これを身体に塗布した場合、その塗布部が白く見えるという問題を生じる。

特公昭61-28605号公報によれば、ケイ酸ソーダ水溶液に水不溶性色材を分散させたものを酸中に加えて混合分散液を作り、これを界面活性剤を混入した分散媒中に攪拌注加して懸濁液となし、これを昇温ゲル化した後、分散媒を除去し洗浄、乾燥することにより、内部に色材を封じ込んだシリカゲルを製造する方法が示されている。この方法は、色材をシリカ粒子内に封じ込めることから、

色材の安定性や取扱い性を高める点では有効であるが、光の散乱や反射の減少したシリカ粒子を得ることはできず、また、効率よく酸化マグネシウムや、酸化亜鉛等の塩基性金属化合物を含有するシリカ粒子を得ることはできない。前記従来法は、水不溶性色材を分散させたケイ酸ソーダ水溶液を酸に混合してケイ酸ソーダ水溶液と酸との混合液に色材の分散した混合分散液を調製する工程を含むが、この工程では、シリカの沈殿が生じないように、その混合を氷冷下で行うとともに、液中のケイ酸ソーダ濃度を低濃度(約2モル/l程度)に保持する必要がある。本発明者らの研究によれば、このようなケイ酸ソーダが低濃度である分散液を用いる時には、内部に $0.3\mu\text{m}$ 以上の空孔を有するシリカ粒子が多量生成されることが確認されている。従って、この従来法では、光の散乱や反射のないシリカ粒子を得ることはできない。また、前記従来法により、酸化マグネシウムや酸化亜鉛等の塩基性金属化合物を含有するシリカ粒子を製造しようとする、これらの塩基性化合物は酸と反

応してその一部又は全部が溶解してしまう。従って、前記従来法では、このような塩基性金属化合物を含有するシリカ粒子を得ることはできない。

(発明の課題)

本発明は、従来の金属化合物含有球状多孔質シリカ粒子に見られる前記問題点を解決し、内部に含有する金属化合物の効果が発現にすぐれるとともに、光の散乱や光の反射が著しく少ない金属化合物含有球状多孔質シリカ粒子及びその製造方法、さらに消臭効果にすぐれた粉末消臭剤を提供することをその課題とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明によれば、一次粒子径が $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にある金属化合物微粒子を $0.1\sim 30$ 重量%の割合で粒子内に含有し、かつ粒子内に $0.3\mu\text{m}$ 以上の空孔を実質的に含有しないことを特徴とする金属化合物含有中実多孔質シリカビーズが提供される。

また、本発明によれば、金属化合物微粒子を分散含有させたアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を乳化剤の存在下で有機溶媒中に乳化して油中水型の乳化液を調製し、この乳化液を前記アルカリ金属ケイ酸塩に対して不溶性シリカ形成反応を示す化合物の水溶液に混合して金属化合物含有シリカビーズを製造する方法において、前記金属化合物微粒子の一次粒子径が $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ前記アルカリ金属ケイ酸塩水溶液の SiO_2 含有率が少なくとも $5.0\text{モル}/\ell$ であり、さらに生成されるシリカビーズ中の金属化合物含有率が $0.1\sim 30\text{重量}\%$ であることを特徴とする金属化合物含有中実多孔質シリカビーズの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、一次粒子径が $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲にある消臭性金属化合物微粒子を $0.1\sim 30\text{重量}\%$ の割合で粒子内に含有し、かつ粒子内に $0.3\mu\text{m}$ 以上の空孔を実質的に含有しない中実多孔質シリカビーズからなる粉末消臭剤が提供される。

本発明で用いるアルカリ金属ケイ酸塩は、式 $\text{M}_2\text{O}\cdot x\text{SiO}_2$ ($\text{M}:\text{Na}, \text{K}$ 等のアルカリ金属、 $x:1\sim 4.5$ の

数)で表わされるもので、このようなものとしては、例えば、 Na_4SiO_4 、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、 K_2SiO_3 、 K_2SiO_4 、 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2SiO_3 等が挙げられる。本発明では、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が3以上のケイ酸ナトリウムの使用が好ましい。

金属化合物としては、溶液中においてケイ酸ナトリウムと実質的に反応しない水不溶性のものであれば任意のものが用いられる。このようなものとしては、吸着剤、脱臭剤、触媒、樹脂用充填剤等として従来知られている金属酸化物、金属水酸化物、金属塩(炭酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩、金属ハライド等)、金属硫化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。これらの具体例を示すと、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄(フェライト等)、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜塩、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化タングステン、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、亜硫酸カルシウム、硫酸アルミニウ

ム、塩化第一銅、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等が例示される。金属化合物の粒子範囲は、一次粒子径で $0.001\sim 0.3\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.001\sim 0.15\mu\text{m}$ である。金属化合物の一次粒子径をこのような範囲に規定することにより、光の散乱や反射が減少し、透明性の向上したシリカ粒子を得ることができる。また、透明性のさらに向上したシリカ粒子を得るには、金属化合物として、その屈折率がシリカの屈折率に近いもの、例えば、屈折率が $1.4\sim 2.0$ の範囲にあるものを選ぶのがよい。このような屈折率を持つ金属化合物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属化合物が例示される。

本発明の方法を実施するには、まず、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に、金属化合物微粒子を添加し、均一に分散させる。アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液中の SiO_2 含有率は、 $5.0\text{モル}/\ell$ 以上であることが必要で、これより低いと、得られるシリカビーズが中空状やカプセル状構造となりやすい。

水溶液中の SiO_2 含有率の上限は、水溶液中のアルカリ金属ケイ酸塩の飽和濃度に対応する値である。水溶液中の好ましい SiO_2 含有率は $6.7\sim 7.5\text{モル}/\ell$ である。水溶液中の金属化合物濃度は、生成するシリカビーズ中に含まれる金属化合物含有率(乾燥シリカビーズ基準)で、 $0.1\sim 30\text{重量}\%$ 、好ましくは $2.0\sim 20\text{重量}\%$ である。金属化合物濃度がこれより高くなると、金属化合物がアルカリ金属ケイ酸塩水溶液中で凝集しやすくなり、カプセル状構造のシリカビーズが生じやすくなる。添加する金属化合物微粒子は一次粒子の凝集体(二次粒子)であってもよく、このような凝集体はアルカリ金属ケイ酸塩水溶液中での攪拌や超音波処理により一次粒子として分散される。従って、本発明では、一次粒子の粒径の規定が重要で、二次粒子の粒径は特に制約されない。金属化合物をアルカリ金属ケイ酸塩水溶液中に分散させるためには、ディスペーザー等や超音波ホモジナイザーの一般的な分散機を用いることができる。

次に、本発明では、前記のようにして得られた

金属化合物微粒子を分散含有するアルカリ金属ケイ酸塩水溶液(以下、単に水溶液〔I〕とも言う)を乳化剤の存在下で有機溶媒中に乳化して、油中水型(W/O型)乳化液とする。この場合、使用する乳化剤はあらかじめ有機溶媒に溶解させて用いるのが好ましい。乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油等が挙げられる。特に好ましい乳化剤はポリオキシエチレンソルビタンエステルである。有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル等が挙げられる。これらの乳化剤や有機溶媒は2種以上を混合して用いることもできる。水溶液〔I〕と有機溶媒との混合比は、W/

O型の乳化液が得られる範囲であればよく、特に制限されないが、一般には、体積比で1/9~2/1の範囲に規定するのが好ましい。

本発明では、次いで、前記のようにして調製した乳化液を、この乳化液中のアルカリ金属ケイ酸塩に対して不溶性シリカ形成反応を示す化合物の水溶液(以下、単に水溶液〔II〕とも言う)に混合し、反応させる。この反応操作によって粒子内に金属化合物微粒子が均一に分散した中実のシリカビーズが生成される。乳化液と水溶液〔II〕との混合は、水溶液〔II〕を攪拌しながら、この攪拌液に乳化液を注入するように行うのが好ましい。この乳化液の注入は、特に、攪拌液の下部において行なうのが好ましい。乳化液と水溶液〔II〕の混合比は特に限定されないが、一般には、体積比で、1/9~8/2の範囲に規定するのがよい。また、乳化液と水溶液の混合反応は、一般的には、常温、常圧の条件で行なわれるが、必要に応じて、加圧や減圧下、あるいは加熱や冷却下で行ってもよい。反応時間は5分~1時間程度で十分である。生成するシリカ

ビーズの粒径は、乳化条件や攪拌条件等によって調節することができる。

アルカリ金属ケイ酸塩に対して不溶性シリカ形成反応を示す化合物としては、従来公知のもの、例えば、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム等の無機酸のアンモニウム塩や、硫酸、塩酸等の無機酸の水溶液、その他、亜硫酸水素ナトリウム等が挙げられる。これらの化合物は、アルカリ金属ケイ酸塩1モルに対し、1.0~10モル、好ましくは1.5~5モルの割合で用いられる。

前記のようにして得られる金属化合物含有シリカビーズは、遠心分離や濾過等の固液分離操作によって反応液から分離、回収することができる。回収されたシリカビーズは、そのまま乾燥して製品とすることができるし、また、水やアルコール等の洗浄液で1回~数回洗浄した後、乾燥や、加熱処理を行って製品とすることもできる。

本発明によれば、平均粒径が0.1~50 μm の範囲でかつ比表面積が10 m^2/g 以上、特に60 m^2/g 以上の多孔質シリカビーズを生産性良く製造することがで

きる。このシリカビーズに含まれる細孔の孔径は100 \AA 以下であり、その平均細孔径は、通常、20~80 \AA である。また、本発明のシリカビーズは実質上中実構造のもので、粒子内部には直径0.3 μm 以上の空孔を実質上含有せずかつ粒子内に分散含有される金属化合物も可視光の波長に比べて十分に小さい粒子となっているので非常に高い透明性を有する。

〔発明の効果〕

本発明により得られるシリカビーズは、粒子内に金属化合物微粒子が均一に分散した中実構造を有するもので、従来品のように中空構造やカプセル構造を有するものではない。本発明のシリカビーズは、その粒子内に直径0.3 μm 以上の空孔を実質上含有せず、かつ金属化合物微粒子が粒子内に均一にしかも十分細かく分散されていることが確認されている。従って、本発明のシリカビーズは、光の散乱や光の反射が著しく少なく、透明性において非常にすぐれたものである。

本発明のシリカビーズは、内部に連通する多数

の微細孔を有する比表面積の大きい多孔質のものである。また、粒子内部の金属化合物微粒子は、凝集体とならず、比表面積の大きい微粒子状態で均一に粒子内に分散している。従って、本発明のシリカビーズは、多孔質シリカの特性とともに、金属化合物による特性をあわせ持ったものであり、多孔質シリカ表面に吸着された吸着物は、その内部の金属化合物微粒子表面に迅速に拡散し、金属化合物微粒子による作用を受ける。この場合、粒子内には直径 $0.3\mu\text{m}$ 以上の大きな空孔は存在せず、しかも粒子内の金属化合物は微細状態で均一に分散しているため、その金属化合物による効果発現は極めて効率よく行われる。

本発明のシリカビーズは、それに含有される金属化合物として酸化マグネシウムや酸化亜鉛、酸化カルシウム等の消臭性のものを選ぶことにより、粉末消臭剤として有利に用いることができる。このような粉末消臭剤は、高い透明性を有することから、身体に直接塗布して用いても、その塗布部分が白く見えるということはない。また、この粉

末消臭剤は、靴下や、靴内部に塗布して使用し得る他、ロールオンやパウダースティック、スプレー等の形態で使用する事ができる。

本発明のシリカビーズは、前記した消臭剤の他、その内部に含有させる金属化合物を適当に選ぶことにより、クロマトグラフィー用充填剤、電子材料用原料、化粧品添加剤、医療用材料、触媒、ガス吸着剤等として有利に用いられる。

また、本発明の方法は、取扱い性の悪い超微粒子をその性状を損わずに安定な取扱いの容易な球状粒子に変換させる技術として応用することもできる。

〔実施例〕

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1 ～ 4

3号水ガラスの原液(SiO_2 含有率:6.9モル/ℓ)80mlに、表-1に示す金属化合物微粒子を表-1に示す割合で加え、ディスパーザーで5分間分散させた。この分散液を、混合乳化剤(Span60とTween80との

混合物、混合重量比:2:1)を0.8wt%含有するシクロヘキサン160mlに加え、ホモジナイザーで7000rpmの条件で1分間処理して、W/O型乳化液を調製した。

次に、この乳化液を、濃度3.0モル/ℓの硫酸アンモニウム水溶液300ml中に攪拌下、足長ロートを用いて下部から注入した。室温で1時間反応を行った後、得られた反応液を遠心分離により処理して、生成した粒子を分離し、次いでこれを水洗し、温度105℃で乾燥して金属化合物含有シリカビーズを得た。得られたシリカビーズの性状を表-1に示す。

比較例 1

実施例1において、金属化合物として粒径1-2 μm の軽質酸化マグネシウムを用いた以外は同様にして酸化マグネシウム含有シリカビーズを得た。得られたシリカビーズの性状を表-1に示す。

比較例 2

実施例1において、3号水ガラスの原液の代りに、これを水で希釈して SiO_2 含有率:4.0モル/ℓの水溶液として用いた以外は同様にして酸化マグネシウ

ム含有シリカビーズを得た。得られたシリカビーズの性状を表-1に示す。

表-1

番号	種類	金属化合物の粒径(μm)	添加量(g)	重量平均粒径(μm)	中空率(%)	平均細孔径(Å)	金属化合物の含有状態	透明性(点数)	消臭効果(%)
実施例1	軽質MgO	0.02	5.0	9.3	<0.1	25	均一分散	5	93
実施例2	"	"	8.0	11.1	<0.1	36	"	5	96
実施例3	"	"	14	12.3	<0.1	27	"	5	96
実施例4	ZnO	0.01	10	11.7	<0.1	30	"	5	92
比較例1	軽質MgO	1~2	8.0	11.9	<0.1	25	カプセル状	2	76
比較例2	"	0.02	14	7.6	26	26	均一分散	3	82

(5) 消臭効果(%)

100mlのゴム栓付きバイアルビンにシリカビーズ160mgと0.5wt%イソ吉草酸水溶液2mlを入れて密栓し、60℃で1時間加熱後、室温で24時間静置した。このバイアルビンのヘッドスペースからシリンジでガス0.5ccをサンプリングし、キャピラリーガスクロマトグラフィーにてガス中のイソ吉草酸量を分析した。同様にしてシリカビーズを入れずに調製した試料についてヘッドスペース中のガスのイソ吉草酸濃度を測定した。

消臭効果は、前記測定値を用いて下式に従って算出した。

$$\text{消臭効果(\%)} = (A) / (B) \times 100$$

(A): 試料を入れた場合のバイアルビンのヘッドスペース部分のイソ吉草酸濃度

(B): 試料を入れなかった場合のバイアルビンのヘッドスペース部分のイソ吉草酸濃度

実施例5

実施例3において、金属化合物として、種々の

なお、表-1に示した中空率、平均細孔径、金属化合物の含有状態、透明性及び消臭効果は以下のようにして評価した。

(1) 中空率(%)

シリカビーズの断面のSEM写真から内部に0.3μm以上の空孔を有する粒子の割合を求めた。

(2) 平均細孔径(Å)

BET法による窒素吸着量から求めた。

(3) 金属化合物の含有状態

シリカビーズの断面をEPMA(日本電子機製、JXA-8600)面分析によって観察した。

(4) 透明性

試料粉末0.9g、LPG44.1gの組成のスプレーを作成し、このスプレーを人の上腕部に吹きつけて付着した粒子の透明性を目視により判定した。

1点:ごく少量吹きつけただけで白く見える

2点:やや大量に吹きつけると白く見える

3点:大量に吹きつけると白く見える

4点:わずかに粉体が有ることがわかる

5点:殆ど粉体が見えない

粒径の軽質酸化マグネシウムを用いた以外は同様にしてシリカビーズを得た。その性状を実施例1と同様にして評価し、その結果を表-2に示す。

表-2

実験No	MgOの粒径(μm)	透明性(点数)	消臭効果(%)	金属化合物の含有状態
1	0.01	5	96	均一分散
2	0.1	5	94	"
3	0.3	4	90	"
4	0.4	3	84	やや凝集
5	0.8	2	76	カプセル状
6	1.0~2.0	1	74	"
7	3.0	1	70	"

実施例6

実施例1において、酸化マグネシウムの添加量を種々変化させた以外は同様にしてシリカビーズを得た。その性状を実施例1と同様にして評価し、その結果を表-3に示す。

表-3

実験 No	シリカビーズ中の MgO含有率 (wt%)	中空率 (%)	透明性 (点数)
1	5	<0.1	5
2	10	"	5
3	20	"	5
4	25	"	4
5	30	"	4
6	35	"	3
7	40	"	3

実施例7

実施例1において、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液として、3号水ガラスの原液の水希釈又は水分蒸発により得られた種々のSiO₂含有率を有する水溶液を用いた以外は同様にしてシリカビーズを得た。その性状を実施例1と同様にして評価し、その結果を表-4に示す。

表-4

実験 No	水溶液中のSiO ₂ 含有率 (モル/l)	中空率 (%)	透明性 (点数)
1	2.2	46	2
2	3.0	26	2
3	4.0	21	3
4	4.5	16	3
5	5.0	2	4
6	5.3	1	4
7	6.2	1	4
8	6.7	<0.1	5
9	7.0	<0.1	5
10	7.5	<0.1	5

実施例8

3号水ガラスの原液を水で希釈してSiO₂含有率を6.7モル/lとした溶液80mlに、酸化錫(粒径0.02 μ m)5.0gを加え、超音波ホモジナイザーを用いて3分間分散処理した。この分散液を、実施例1で示した混合乳化剤を0.8wt%含有するベンゼン160mlに加えホモジナイザーで7000rpmの条件で2分間処理して、W/O型乳化液を調製した。

次にこの乳化液を濃度3.0モル/lの硫酸アンモ

ニウム水溶液300ml中に攪拌下、足長ロートを用いて下部から注入した。室温で30分反応を行った後、得られた反応液を加圧濾過して生成した粒子を分離し、次いでこれを水洗し、105℃で乾燥して金属化合物含有シリカビーズを得た。得られたシリカビーズの性状を表-5に示す。

表-5

番 号	金属化合物			重量平均 均粒径 (μ m)	中空 率 (%)	透明性 (点数)
	種 類	粒径 (μ m)	添加量 (g)			
実施例8	SnO	0.02	5.0	12.0	<0.1	5

実施例9～11

実施例8において、金属化合物として、表-6に示す種々の化合物を用いた以外は同様にしてシリカビーズを得た。その性状を評価した結果を表-6に示す。

表-6

	金属化合物			重量平均 均粒径 (μ m)	中空率
	種 類	粒径(μ m)	添加量(g)		
実施例9	SiC	0.2	5.0	11.3	<0.1
実施例10	Si ₃ N ₄	0.1	8.0	11.7	<0.1
実施例11	BN	0.1	5.0	12.1	<0.1

比較例3

3号水ガラスの原液215mlに水300mlを加えた溶液に実施例1で示した酸化マグネシウム(粒径0.02 μ m)30gを加えてディスパーザーで5分間攪拌し、この分散液を0.1規定の希硫酸380ml中に氷冷下で攪拌しながら少量づつ加え、混合分散液を作る。この分散液を実施例1で示した混合乳化剤を含むシクロヘキサン1600ml中に攪拌下で注加し、懸濁液を作り、これを徐々に約50℃に昇温させた後、この温度に5時間保持してゲル化を行った。このようにして生成したシリカ粒子を実施例1と同様にして評価したところ、その中空率は30%と大きい値を示し、透明性は1であった。また、シリカ粒子中に分散含有された酸化マグネシウムを蛍光X線分析装置(理学電機機製3070型)を用いて定量したところ、その含有量は仕込量に対し約50%であった。

比較例4

比較例3において、酸化マグネシウムを窒化ケイ素(粒径0.1 μ m)に変えた以外は同様にしてシリ

手続補正書

平成3年6月27日

カ粒子を得た。生成したシリカ粒子を実施例1と同様にして評価したところ、その中空率は33%と大きい値を示した。

比較例5

3号水ガラスの原液100mlを、氷冷下で攪拌しながら0.1規定の希硫酸を少量ずつ添加したところ、混合液中にはシリカの沈殿が生じた。

特許出願人 ライオン株式会社
代理人 弁理士 池浦敏明
(ほか1名)

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第175562号

2. 発明の名称

金属化合物含有中実多孔質シリカビーズ、その製造方法及び粉末消臭剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都墨田区本所1丁目3番7号

名称 (676) ライオン株式会社

代表者 小林 敦

4. 代理人 〒151

住所 東京都渋谷区代々木1丁目58番10号

第一西脇ビル113号

氏名 (7450) 弁理士 池浦敏明

電話 (3370) 2533 番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

本願明細書において以下のとおり補正を行います。

(1) 第4頁第2行の「金属酸化物」を、「金属化合物」に訂正します。

(2) 第4頁第5行の「効果が」を、「効果の」に訂正します。

(3) 第5頁第15行の「多量生成」を、「多量に生成」に訂正します。

(4) 第10頁第17行乃至第18行「ディスパーザー等や超音波ホモジナイザーの」を、「ディスパーザーや超音波ホモジナイザー等の」に訂正します。

(5) 第21頁第13行の「消臭効果(%) = (A) / (B) × 100」を、「消臭効果(%) = (1 - (A) / (B)) × 100」に訂正します。